

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

8

(11)Publication number : 09-015902

(43)Date of publication of application : 17.01.1997

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 07-182213

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 27.06.1995

(72)Inventor : MATSUMURA YASUO  
SATO SHUJI  
NAKAGAWA ERIKO

## (54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To facilitate the control of particle size distribution and to ensure satisfactory developing performance and transferability by mixing a bonding resin with a colorant in a solvent immiscible with water and dispersing the resultant compsn. in an aq. medium in the presence of a specified hydrophilic inorg. dispersant.

CONSTITUTION: A bonding resin is mixed with a colorant in a solvent immiscible with water, the resultant compsn. is dispersed in an aq. medium in the presence of a hydrophilic inorg. dispersant having 10-50m<sup>2</sup>/g BET specific surface area coated with a polymer having carboxyl groups and the solvent is removed from the resultant suspension by heating and/or under reduced pressure. Silica, alumina, titania, calcium carbonate, magnesium carbonate, tricalcium phosphate, clay, diatomaceous earth or bentonite may be used as the inorg. dispersant. The polymer having carboxyl groups is typically acrylic acid resin, methacrylic acid resin, fumaric acid resin or maleic acid resin.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3344169

[Date of registration]

30.08.2002

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-15902

(43) 公開日 平成9年(1997)1月17日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 G 9/087

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 3 G 9/08

技術表示箇所

3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-182213	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成7年(1995)6月27日	(72) 発明者	松村 保雄 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	佐藤 修二 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	中川 江利子 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 渡部 剛 (外1名)

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーおよびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 良好な現像性、転写性、定着性、クリーニング性と、キャリアおよび感光体の汚染の低減を実現し、安定した帯電性を示し、さらにクリーニングにより回収されたトナーを現像機に戻して再使用する場合にも、高画質の複写像を安定して形成することが可能な静電荷像現像用トナーおよびその製造方法を提供する。

【構成】 静電荷像現像用トナーの製造方法は、着色樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物をカルボキシル基を有する重合体で被覆されたBET比表面積10ないし50m<sup>2</sup>/gの親水性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、および得られた懸濁液から加熱および/または減圧により溶剤を除去する工程を含む。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物をカルボキシル基を有する重合体で被覆されたBET比表面積10ないし50m<sup>2</sup>/gの親水性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、および得られた懸濁液から加熱および/または減圧により溶剤を除去する工程を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項2】 結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物をカルボキシル基を有する重合体で被覆されたBET比表面積10ないし50m<sup>2</sup>/gの親水性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、得られた懸濁液を水系媒体で希釈する工程、および得られた懸濁液から加熱および/または減圧により溶剤を除去する工程を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項3】 結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物をカルボキシル基を有する重合体で被覆されたBET比表面積10ないし50m<sup>2</sup>/gの親水性無機分散剤および粘度調整剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、得られた懸濁液を水系媒体で希釈する工程、および得られた懸濁液から加熱および/または減圧により溶剤を除去する工程を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項4】 結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合し、得られた組成物をカルボキシル基を有する重合体で被覆されたBET比表面積10ないし50m<sup>2</sup>/gの親水性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させ、次いで加熱および/または減圧により溶剤を除去することによって製造された粒子よりなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法または静電記録法等により形成される静電潜像を現像するための静電荷像現像用トナーおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真法等、静電荷像を経て画像情報を可視化する方法は、現在様々な分野で利用されている。電子写真法においては、帯電、露光工程により感光体上に静電潜像を形成し、トナーを含む現像剤で現像し、トナー像の転写、定着工程を経て可視化される。ここで用いられる現像剤には、トナーとキャリアからなる二成分現像剤と、磁性トナーまたは非磁性トナーを単独で用いる一成分現像剤とがあるが、そのトナーの製造は、通常、熱可塑性樹脂を顔料、帯電制御剤、ワックス等の離型剤と共に溶融混練し、冷却後、微粉碎し、さらに分級する混練粉碎法が使用されている。これ等のトナーには、必要に応じて流動性やクリーニング性を改善するための無機、有機の微粒子が添加されトナー粒子表面

に付着させる。

【0003】通常の混練粉碎法では、トナーの形状およびトナーの表面構造は不定形であり、使用材料の粉碎性や粉碎工程の条件により微妙に変化するものの、意図的なトナー形状および表面構造の制御は困難である。また、特に粉碎性の高い材料を用いたトナーの場合、現像機中における機械力などにより、さらに粉碎されて微粉の発生を招いたり、トナー形状の変化を招いたりすることがしばしば生じる。これらの影響により二成分現像剤においては、微粉がキャリア表面に固着して現像剤の帯電劣化が加速されたり、一成分現像剤においては、粒度分布の拡大によりトナーの飛散が生じたり、トナー形状の変化による現像性の低下により画質の劣化が生じ易くなったりする。また、ワックス等の離型剤を内添してトナー化する場合、熱可塑性樹脂との組み合わせによっては、表面に離型剤が露出して現像に際して種々の影響を与えることが多い。特に高分子量成分により弾性が付与された、やや粉碎しにくい樹脂とポリエチレンワックスとの組み合わせでは、トナー表面に、ポリエチレンの露出が多くみられる。これらは定着時の離型性や感光体上から未転写トナーを除去するクリーニング性の点では有利であるものの、表面のポリエチレンワックスが機械力により容易に移行するために、現像ロール、感光体およびキャリアの表面汚染を生じやすくなり、信頼性の低下につながる。

【0004】また、トナー形状が不定形であることにより、流動性助剤の添加によっても流動性が十分でなく、使用中に機械力によりトナー表面の微粒子がトナー凹部に移動して、経時的に流動性が低下し、現像性、転写性、クリーニング性が悪化する。また、クリーニングにより回収されたトナーを再び現像機に戻して使用すると、さらに画質の低下を生じやすい。これらを防ぐために、さらに流動性助剤を増加すると、感光体上への黒点の発生や助剤粒子の飛散を生じるという問題が生じる。

【0005】一方、混練粉碎したトナーを球形化すると、機械力による形状変化が生じ難くなり、また、流動性助剤のトナー表面凹部への移動の影響も少なくなるため、耐久性が高まる。また、通常、現像や転写工程における粒径選択性が緩和されるために、現像剤の維持性が高まり、特に感光体上の転写残留トナーを現像機に戻して再使用するトナーリサイクル現像では、現像剤の耐久性に改善効果が高い。また、完全に球形化しなくても、粉碎法により得られるトナーの表面を滑らかにしたり、突起部を丸めるように変形させても類似の効果が得られることが多い。トナーの球形化または変形化処理の例としては、ハイブリダイザー等による機械力によるものや、熱風処理などの乾式処理方法が一般的である。しかしながら、前者は単位重量当りの処理時間が多くかかりすぎたり、熱可塑性樹脂の種類によっては、十分に球形化が進まないなどの問題があり、また、後者は、処理時

に通常300℃以上の高温が必要であり、樹脂の分解や酸化が生じるために帯電性に異常が生じやすく、また、処理効率を高めようとする、トナー粒子間の合一が進み、粒径分布が大巾に大粒径側に移動する等の問題がある。

【0006】球状トナーを得る他の方法として、トナー成分を揮発性溶剤に含ませ、分散安定剤を含む水と混合して乳化させて球状トナーを得る方法（特開昭63-25664号公報）、着色剤を含む単量体組成物を水中に難水溶性無機化合物粉末を分散安定剤として使用して分散させた後、懸濁重合する方法（特開平4-195153号公報）など種々の方法が提案されている。しかしながら、これらの方法は、形状の制御性や粒度分布の制御性の点で問題があり、未だ十分なものではない。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、混練粉砕法によるトナーの上記の欠点、およびトナー球形化による上記の問題点を解消することを目的としてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、二成分現像剤として用いた場合、トナー形状と表面組成構造の制御により良好な現像性、転写性、定着性、クリーニング性と、キャリアおよび感光体の汚染の低減を実現し、安定した帯電性を示し、また、一成分現像剤として用いた場合、トナー形状と表面組成構造の制御により、現像ロールおよび感光体の汚染を防止し、良好な現像性、転写性、定着性、クリーニング性により安定した画像維持性を実現し、さらにクリーニングにより回収されたトナーを現像機に戻して再使用する場合にも、高画質の複写像を安定して形成することが可能な静電荷像現像用トナー、およびその製造方法を提供することにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法の第1のものは、結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物をカルボキシル基を有する重合体で被覆されたBET比表面積10ないし50m<sup>2</sup>/gの親水性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、および得られた懸濁液から加熱および/または減圧により溶剤を除去する工程を有することを特徴とする。本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法の第2のものは、結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物をカルボキシル基を有する重合体で被覆されたBET比表面積10ないし50m<sup>2</sup>/gの親水性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、得られた懸濁液を水系媒体で希釈する工程、および得られた懸濁液から加熱および/または減圧により溶剤を除去する工程を有することを特徴とする。本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法の第3のものは、結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合する工程、得られた組成物をカルボキシル基を有する重合体で被覆されたBET比

表面積10ないし50m<sup>2</sup>/gの親水性無機分散剤および粘度調整剤の存在下で水系媒体中に分散させる工程、得られた懸濁液を水系媒体で希釈する工程、および得られた懸濁液から加熱および/または減圧により溶剤を除去する工程を有することを特徴とする。

【0009】本発明においては、結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合した後、得られた組成物をカルボキシル基を有する重合体で被覆されたBET比表面積10ないし50m<sup>2</sup>/gの親水性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させ、得られた懸濁液から加熱および/または減圧により溶剤を除去するので、得られたトナーは球形のものとなる。

【0010】この場合、溶剤蒸発時の粒子の合一を効果的に抑制するためには、結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合し、上記親水性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させた後、得られた懸濁液をさらに水系媒体で希釈し、その後加熱および/または減圧により溶剤を除去するのが効果的である。また、上記親水性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させる際に、水に対して親和性の高い粘度調整剤を添加すると、分散時の剪断応力が有効に働き、高い溶質濃度においても粒径および粒径分布を制御できると共に、分散後の合一を防ぐことができる。また、分散処理により得られた懸濁液を水系媒体で希釈する場合には、粘度調整剤等のトナーに及ぼす影響を最小限に制御できるのでより好ましい。

【0011】以下、本発明について詳細に説明する。本発明では、まず最初の工程において、結着樹脂と着色剤とを混合するが、混合は水と混和しない溶剤で行うことが必要である。何故ならば、例えば、特開昭52-9435号公報に開示されているようなアルコールを始めとする水混和性有機溶剤を用いて混合すると、疎水性シリカを併用した場合等においてはその分散等に有利であるものの、加熱により軟化したトナー粒子の合一が生じるため、媒体中のトナー濃度をかなり低下させなければトナー凝集を防ぐことができないからである。

【0012】本発明において、水と混和しない溶剤とは、常温で水に対する溶解度が30%以下のものを意味し、具体的には、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル等のエーテル系溶剤、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸n-プロピル等のエステル系溶剤、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、またはそれ等を混合したもの等をあげることができる。

【0013】本発明において結着樹脂としては、公知のものならば何如なるものでも使用することができる。具体的には、熱可塑性樹脂、例えば、スチレン、パラクロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロ

ビル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等の不飽和結合を有するエステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和結合を有するニトリル類、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類、エチレン、プロピレン、ブタジエン等のオレフィン類等の単量体を用いた重合体または共重合体、またはこれらの混合物等があげられ、さらにはエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等の非ビニル系縮合樹脂、これら縮合樹脂に前記ビニル系樹脂を混合したもの、これら重合体の存在下でビニル系単量体を重合することによって得られるグラフト重合体等を使用することができる。

【0014】着色剤としては、カーボンブラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントオレンジGRT、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチャングレッド、パーマネントレッド、ブリリアントカーミン3B、ブリリアントカーミン6B、デュボンオイルレッド、ピラズロンレッド、リソールレッド、ローダミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリブルー、カルコイルブルー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオキサレート等をあげることができる。

【0015】本発明においては、上記結着樹脂には、必要に応じて、磁性体、帯電制御剤、離型剤等を内添剤として含有させることができる。磁性体としては、フェライト、マグネタイト、還元鉄、コバルト、ニッケル、マンガン等の金属またはそれ等の合金、またはそれ等金属を含む化合物をあげることができる。帯電制御剤としては、4級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アルミニウム、鉄、クロム等の錯体からなる染料、トリフェニルメタン系顔料等、公知のものをあげることができる。

【0016】また、離型剤としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類、加熱により軟化するシリコン樹脂、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類、カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、ホロウ、ホババ油等の植物系ワックス、ミツロウ等の動物系ワックス、モンタンワックス、オゾケライト、セレスイン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロープシワックス等の鉱物・石油系ワックス、およびそれ等の変性物が使用できる。これら離型剤

を使用する場合、一般には、カルナウバワックスやキャンデリラワックスのような極性の大きなロウエステルを含有するワックスの場合は、トナー粒子表面におけるワックスの露出量が大きく、反対に、ポリエチレンワックスやパラフィンワックスのように極性の小さいワックスの場合は、表面への露出量が減少する傾向にあるが、本発明においては、トナー粒子表面におけるこれら離型剤の露出量が小さくなる。なお、トナー表面における離型剤量の増減は、定性的には走査型電子顕微鏡で観察できるほか、The Annual Conference of Japan Hard Copy for the Society of Electrophotography of Japan, p33(1989)に提案されているようなX線電子分光方法(XPS)により定量的に確認することができる。

【0017】上記の成分を水と混和しない溶剤に加え、例えば、ボールミル等の混合機により混合した後、得られた組成物は次の工程において、カルボキシル基を有する重合体で被覆された親水性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させる。水系媒体としては水が用いられるが、水と混和する溶剤またはさらに分散剤を加えてもよい。このような混和性溶剤としては、メタノール、エタノール等のアルコールやアセトンのようなケトン類があげられる。その際使用する親水性無機分散剤は、BET比表面積が10ないし50m<sup>2</sup>/gの範囲にあることが必要である。BET比表面積が10m<sup>2</sup>/gよりも小さい場合には、親水性無機分散剤の1次粒子が大きくなり過ぎて分散安定化効果が小さくなり、集塊が発生したり、トナーの粒度分布が著しく広がったりしやすい。また、50m<sup>2</sup>/gよりも大きい場合には、造粒粒子の結着樹脂中に親水性無機分散剤が容易に埋没し、酸、アルカリ等で親水性無機分散剤を溶解除去する操作の後、懸濁造粒粒子中に残留するため、帯電性、定着性が悪くなりやすい。

【0018】本発明において使用する親水性無機分散剤としては、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウム、クレイ、ケイソウ土、ベントナイト等が使用できるが、特に炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウムが好ましい。

【0019】本発明においては、これらの親水性無機分散剤は、その粒子の表面がカルボキシル基を有する重合体で被覆されていることが必要である。それにより水中で親水性無機分散剤が1次粒子になり易くなり、親水性無機分散剤の懸濁粒子表面への分散が均一化するために、結果的にトナーの粒度分布を狭くすることができる。

【0020】カルボキシル基を有する重合体としては、VPO法等による数平均分子量で1000~20000程度のもので使用できる。極端に分子量が高くと、懸濁粒子表面への付着性が強すぎて、粒子中に埋没し、また、分子量が低すぎると分散性に対する寄与が少なくな

る。本発明において使用されるカルボキシル基を有する重合体の具体例としては、アクリル酸系樹脂、メタクリル酸系樹脂、フマル酸系樹脂、マレイン酸系樹脂等が代表的なものとしてあげられ、これらを構成するモノマーであるアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸等の単独重合体のみならず、それらを他のビニルモノマーと共重合させた共重合体を使用することもできる。また、カルボキシル基は、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩等の塩構造になっていてもよい。上記親水性無機分散剤の粒子表面をこれらカルボキシル基を有する重合体で被覆する方法としては、これら重合体を水に溶解し、親水性無機分散剤を添加して、混合、乾燥、粉碎する方法、または親水性無機分散剤の解砕時に、乾燥状態で混合する方法等を用いることができる。カルボキシル基を有する重合体の被覆量は、0.01重量%～5.0重量%、好ましくは、0.03重量%～3.0重量%の範囲である。

【0021】本発明においては、上記の水系媒体中に、さらに粘度調整剤を添加してもよい。粘度調整剤としては、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等をあげることができ、それらは、一般に2～40重量%までの範囲で添加するのが好ましい。また、分散安定性を高めるために、界面活性剤を併用することも可能である。界面活性剤としては、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系等のアニオン界面活性剤、アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン界面活性剤、ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン界面活性剤等が使用できる。

【0022】本発明において、分散処理は、上記表面被覆された親水性無機分散剤を水性媒体中に、0.05重量%～5.0重量%、より好ましくは、0.2重量%～3.0重量%の濃度になるように含有させ、攪拌することによって行えばよい。親水性無機分散剤の添加は、あらかじめ水系媒質中に添加しておいてもよいが、\*

スチレン- <i>n</i> -ブチルメタクリレート樹脂 (共重合比80:20、三洋化成社製) ( $M_n=9000$ 、 $M_w=120000$ 、 $T_g=62^\circ\text{C}$ )	85 g
ポリエチレンワックス微粉末 (分子量8000) (商品名:800P、三井石油化学社製)	5 g
カーボンブラック (BPL、キャボット社製)	10 g
顔料用高分子分散剤 (商品名:ソルスパース、ICI社製)	2 g
酢酸エチル	300 g

上記成分をボールミルによって10時間混合して分散させた。得られた分散液を、ポリエチレングリコール (#1000、和光純薬社製) 2.0%およびアクリル酸-マレイン酸共重合体 (数平均分子量4000) 1%で被覆したBET比表面積18m<sup>2</sup>/gの炭酸カルシウム (丸尾カルシウム社製) 0.3%を含む水溶液1500gに

\*粒径分布を制御するために分散処理の間に逐次添加してもよい。攪拌は、例えば、ホモミキサー等の公知的手段によって行うことができ、それによって上記組成物が微粒子状に懸濁した懸濁液が得られる。

【0023】上記のようにして得られた懸濁液は、所望に応じて水系媒体によって希釈する。水系媒体としては純水が好ましい。希釈は、希釈後のトナー濃度が2～40重量%の範囲になるように行うのが望ましい。それによりトナー粒子の合を効果的に防止することができる。

【0024】次いで、得られた懸濁液を、最終の工程において、加熱および/または減圧して溶剤を除去する。加熱は緩やかな状態で、一般に50℃～90℃の温度で1～6時間保持することによって行うのが好ましい。また、減圧は、 $6.1 \times 10^4 \text{ Pa}$  (460mmHg)までが好ましい。溶剤が蒸散により除去された後、懸濁液を冷却し、濾過し、水洗し、必要に応じて、解砕・篩分することにより、所望のトナーを得ることができる。なお、親水性無機分散剤として、例えば、炭酸カルシウムあるいはリン酸三カルシウム等が使用された場合には、懸濁液に塩酸あるいは水酸化ナトリウム等を添加して形成されたトナー粒子表面に付着している親水性無機分散剤を溶解させるのが好ましい。

【0025】本発明においては、得られるトナーは、粒子径が制御された球形の形状を有するものであるが、特に体積平均粒子径が3～9μmの範囲に制御されたものが好ましい。

【0026】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に何等限定されるものではない。以下の説明において「部」はすべて「重量部」を意味する。また、粒子径およびその分布の測定に関しては、コールターカウンターTA2型 (コールター社製) を用いて行った。

実施例1

投入し、ホモミキサーによって3分間分散処理した。その後、ウォーターバス中において70℃に保持し、スローワンモーターにて攪拌しながら6時間保持した。それにより体積平均粒子径7.5μmの粒子を形成させた。得られた懸濁液における粒子は、5μm以下の数百分率が8.5%であり、20μm以上の体積百分率が0.1

%であって、非常に狭い粒径分布を有するものであった。またその形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、僅かに一部分凹部を有する規則性のない球形を示すものであることが確認された。

【0027】その後、ウォーターバス中に水を投入し、2時間で35℃まで冷却した。1規定塩酸500gを加え、さらに吸引濾過による純水洗浄処理を5回繰り返した。次いで真空乾燥機で乾燥し、解砕した後、43μm網でふるい、トナーを得た。得られた球形化トナーに、疎水性シリカ（比表面積換算径12nm）0.6%を添加し、また、平均粒径65μmのフェライトキャリアと5:95の重量比率で混合して現像剤を得た。この現像剤について、ブラシクリーニング機構を設けた複写機

（Vivace500改造機、富士ゼロックス社製）によって転写効率の評価を行ったところ、この球形トナーは99%の転写効率を示した。また、球形トナーについて繰り返し使用して、連続走行試験を行ったところ、15万枚コピーを行った後も画質は良好であり、現像剤中のトナー破壊微粉を定量したところ、初期の状態と殆ど差がなく変化が認められなかった。

上記組成の成分をボールミルによって10時間混合して分散させた。得られた分散液を、グリセリン20%およびポリメタクリル酸（数平均分子量3000）1%で被覆したBET比表面積30m<sup>2</sup>/gのリン酸三カルシウム（リン酸ナトリウムと塩化カルシウムから沈澱して作製）0.6%を含む水溶液400gに投入し、ホモミキサーによって3分間分散処理した。その後、2000gの純水中に投入し、ウォーターバス中において70℃に保持し、スリーワンモーターにて攪拌しながら6時間保持した。それにより体積平均粒径5.2μmのほぼ球形の粒子を形成させた。得られた懸濁液における粒子は、4μm以下の数百分率が12.5%であり、20μm以上の体積百分率が0%であって、非常に狭い粒径分布を有するものであった。

【0031】その後、ウォーターバス中に水を投入し、2時間で35℃まで冷却した。1規定塩酸800gを加え、さらに吸引濾過による純水洗浄処理を5回繰り返した。次いで真空乾燥機で乾燥し、解砕した後、43μm網でふるい、トナーを得た。得られた球形化トナーに、疎水性シリカ（比表面積換算径12nm）0.8%を添加し、また、平均粒径50μmのフェライトキャリアと

#### \*【0028】比較例1

実施例1における炭酸カルシウムを、BET比表面積8m<sup>2</sup>/gのものに変更した以外は、同一の条件でトナーを作製したところ、得られたトナーの体積平均粒径は12.5μmであり、5μm以下の数百分率は17.5%であり、20μm以上の体積百分率が5.2%であり、広い粒径分布を有していた。このトナーを用いて同様に連続複写試験を実施したところ、5万枚複写後には背景汚れと濃度低下が認められ、現像剤中のトナー微粉量が38%まで増加していた。

#### 【0029】比較例2

また、BET比表面積18m<sup>2</sup>/gで表面被覆処理を行っていない炭酸カルシウムを用いて実施例1と同様の条件でトナーを作製したところ、得られたトナーの体積平均粒径は14.5μmであり、5μm以下の数百分率は13.5%であり、20μm以上の体積百分率が7.4%であり、広い粒径分布を有していた。また、解砕後、43μm網上に残留するものが40%以上あり、収率が著しく低下した。

#### \*20 【0030】実施例2

ポリエステル樹脂（ビスフェノール系樹脂、花王社製）	180g
(Mn=6000、Mw=70000、Tg=64℃)	
カーボンブラック（BP1300、キャボット社製）	20g
顔料用高分子分散剤（商品名：ソルスパース、ICI社製）	2g
酢酸エチル	300g

5:95の重量比率で混合して現像剤を得た。この現像剤について、複写機（Vivace500改造機、富士ゼロックス社製）によって転写効率の評価を行ったところ、この球形トナーは98.0%の転写効率を示した。また、この球形トナーについて繰り返し使用して連続走行試験を行ったところ、10万枚コピーを行った後も画質は良好であった。

#### 【0032】比較例3

実施例2におけるリン酸三カルシウムを、BET比表面積55m<sup>2</sup>/gのものに変更した以外は、同一の条件でトナーを作製したところ、得られたトナーの体積平均粒径は4.5μmであったが、電子顕微鏡による断面観察の結果、塩酸添加洗浄後もトナー中にリン酸三カルシウム粒子が残留していることが判明した。このトナーに疎水性シリカ（比表面積換算径12nm）0.8%を添加し、また、平均粒径50μmのフェライトキャリアと同様に混合して現像剤を得た後、実施例2と同様の連続複写試験を行ったところ、7万枚の複写でやや画像濃度の低下が認められた。

#### 【0033】実施例3

ポリエステル樹脂（ビスフェノール系樹脂、花王社製）	180g
(Mn=4000、Mw=30000、Tg=62℃)	
カーボンブラック（BP1300、キャボット社製）	10g
顔料用高分子分散剤（商品名：ソルスパース、ICI社製）	1g

11

## 酢酸エチル

上記組成の成分をボールミルによって10時間混合して分散させた。得られた分散液を、ポリメタクリル酸（数平均分子量3000）で被覆したBET比表面積30m<sup>2</sup>/gのリン酸三カルシウム（リン酸ナトリウムと塩化カルシウムから沈澱して作製）0.6%を含む水溶液400gに投入し、ホモミキサーによって7分間分散処理した。その後、2000gの純水中に投入し、ウォーターバス中において70℃に保持し、スリーワンモーターにて攪拌しながら6時間保持した。それにより体積平均粒子径8.2μmのほぼ球形の粒子を形成させた。得られた懸濁液における粒子は、4μm以下の数百分率が14.5%であり、20μm以上の体積百分率が0%であって、実施例2に比べるとやや広い粒径分布を有するものになったが、問題のない範囲であった。

【0034】その後、ウォーターバス中に水を投入し、2時間で35℃まで冷却した。1規定塩酸800gを加え、さらに吸引濾過による純水洗浄処理を5回繰り返した。次いで真空乾燥機で乾燥し、解砕した後、43μm網でふるい、トナーを得た。得られた球形化トナーに、疎水性シリカ（比表面積換算径12nm）0.8%を添加し、また、平均粒径50μmのフェライトキャリアと5:95の重量比率で混合して現像剤を得た。この現像剤について、複写機（Vivace500改造機、富士ゼロックス社製）によって転写効率の評価を行ったところ、この球形トナーは97.3%の転写効率を示した。また、この球形トナーについて繰り返し使用して連続走行試験を行ったところ、8万枚コピーを行った後も画質は良好であった。

【0035】

【発明の効果】本発明においては、結着樹脂と着色剤とを水と混和しない溶剤中で混合し、得られた組成物をカルボキシル基を有する重合体で被覆されたBET比表面積10ないし50m<sup>2</sup>/gの親水性無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散させるから、形成されるトナー粒子の合一化が阻止されると共に、粒径分布の制御が容易になり、狭い粒径分布の球形トナーを得ることができる。また、トナーに離型剤を内添した場合に、離型剤が懸濁粒子表面に露出するのを効果的に制御することができる。例えば、パラフィンワックスなどの疎水性離型剤を使用した場合、分散時粒子内部に取り込まれて最終的に粒子表面への露出を殆どなくすることができる。したがって、本発明の方法によって得られる静電荷現像用トナーは、良好な現像性、転写性、定着性、クリーニング性と、キャリアおよび感光体の汚染の低減を実現し、安定した帯電性を示し、さらにクリーニングにより回収されたトナーを現像機に戻して再使用する場合にも、高画質の複写像を安定して形成することが可能である。